## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-101827

(43)Date of publication of application: 03.04.1992

(51)Int.Cl.

B29C 55/14 CO8J 5/18 // B29K 71:00 B29L 7:00

(21)Application number : 02-218253

(71)Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

21.08.1990

(72)Inventor: MATSUMURA HIDEJI

OKADA KAZUNARI OTA YASUHIKO

SARUWATARI MASUMI

## (54) MANUFACTURE OF BIAXIALLY ORIENTED POLYETHER ETHER KETONE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain pinhole-free biaxially oriented film having favorable thickness accuracy and high dielectric breakdown voltage by a method wherein non-crystalline PEEK film is stretched in one direction with rolls and. after that, in the direction normal to that just mentioned above with a tenter under specified conditions and further hot-set under specified conditions.

CONSTITUTION: Non-crystalline polyether ether ketone (PEEK) film having the constitutional repeating unit represented by the formula (I) is stretched by the draw ratio of 150-350% with rolls within the temperature range of 50° C-(Tg-10)° C and, after that, stretched in the direction normal to said stretching direction by the draw ratio of 150-350% with a tenter within the temperature of Tg-170° C. The resultant film has no defect such as pinhole and the like at all and the dielectric breakdown voltage of 350V/μm or higher and, in succession, heatset in two stages is performed or concretely the first stage heat-setting is performed within the temperature

range of 210° C-330° C (melting point) and the second stage one is performed within the temperature range, which is lower than that of the first stage heat-setting, of 180-210° C, at which the speed of crystallization is the fastest. Thus, biaxially oriented PEEK film having the lowesr thermal shrinkage factor is obtained. Further, the heat- setting is performed under tension, under which the limiting shrinkage of about 0.5-20% in the biaxially oriented plane occurs.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-101827

®Int. Cl. 5 B 29 C 55/14 C 08 J 5/18 # B 29 K 71:00 B 29 L 7:00 識別記号

CFA

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)4月3日

7258-4F 8517-4F 4F 4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

図発明の名称

二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフイルムの製造方法

②特 願 平2-218253

②出 願 平2(1990)8月21日

個発 明者 松 村 秀 司 @発 明 岡 者  $\blacksquare$ 成 @発 明 者 太  $\blacksquare$ 媋 彦 @発 明 者 猿 渡 益 E

愛知県名古屋市緑区鳴海町三高根55 三井アパートCー44

愛知県名古屋市南区滝春町 5 三井東圧滝春寮

愛知県名古屋市南区滝春町 5 三井東圧滝春寮 愛知県名古屋市南区滝春町 5 - 6 三井アパート J - 508

切出 願 人 三井東圧化学株式会社砂代 理 人 弁理士 若 林 忠

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 虧

### 1. 発明の名称

二軸延伸ポリエーテルエーテルケトン フィルムの製造方法

### 2. 特許請求の範囲

二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルムの厚さが15μロ 以下である請求項1 記載の二

軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルムの製造方法。

3. 二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルムの絶縁破壊電圧が350 v/μm 以上である請求項1記載の二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルムの製造方法。

4.ポリエーテルエーテルケトンが下記一般式

で表わされる繰り返し単位から成る高分子化合物 である請求項 1 記載の二軸延伸ポリエーテルエー テルケトンフィルムの製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、延伸時の破れ及びピンホールがなく、厚さ精度に優れ、絶縁破壊電圧の高い、且つ、加熱収縮率の低い二軸延伸ポリエーテルエーテルケトンフィル

ムの製造方法に関する。

#### [従来の技術]

ポリエーテルエーテルケトン(以下、PEEK という)は、最も耐熱性に優れた結晶性の熱可塑 性樹脂に属し、耐熱性に優れる他、耐薬品性、耐 熱水性、措動性等に極めて優れた工業用材料であ る。

従来より、コンデンサー等に用いられる絶縁材料にはポリエチレンテレフタレート等が用いまった ている。近年特殊な環境下、特に高温下で用のの高温下で用いる。PEE Kは、二軸延伸を行なう事により薄いフィルムと することが出来、しかも耐熱性に優れることが出来、しかも耐熱性に優れることを ら、高温下で用いられるコンデンサー用の絶 K フィルとと がよれている。その他にもPEEKフィルムは、電気工業分野、電子工業分野、原子れようとしている。

特開昭 58 - 63417 号公報には、一軸目の延伸を 140~180 でで1.5~4倍延伸し、二軸目の延伸

く、更にフィルムが破れることがある。このようなフィルムは、実用に耐え得る絶縁破壊電圧を有 しないため電気絶縁材料に用いることができない。

特に、15μ回以下の稼いフィルムを得る場合には、上記公報に開示される温度条件でロールとの密着性が変更で、延伸の際にフィルムが延伸ロールとの密でで、延伸の際にフィルムが延伸ロールの間の投線方ので、近にずれ、均一な延伸が困難となり易い。そのは、近にずれ、均一な延伸が困難となり。原さ精度のは、延伸バラッキが大きくなり、厚さ精のいい。この傾向は、延伸間距離(延伸ロールの間隔)が短いほど現れ易い。

また、上記公報に関示される熱固定方法は、加熱収縮率の小さいフィルムを得るためには、満足できる方法とはいえない。

## [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、上記技術課題を解決し、二輪 延伸PEEKフィルムを製造するに際し、延伸に を、一軸目の延伸方向との配向係数の差が0.1 以下、和が0.7 以上となるように150 ~200 でで延伸し、200 で以上融点以下の温度で20%以内の制限収縮をさせながら熱固定する、等方性二軸配向PEEKフィルムの製造方法が開示されている。

特開平01-101335号公報には、球状シリカ粒子を分散含有させ、一軸目の延伸温度 (Ti)を (ガラス転移温度 (Tg)-10) ~ (Tg + 45) でで1.5 倍以上延伸し、二軸目の延伸温度 (Ti + 15) ~ (Ti + 40) でで延伸し、200 ~ 350 でで熱固定する二軸配向 P.E.E.K.フィルムが開示されている。

さらに、特開平01-283127号公報には、延伸温度を130~250 ℃、延伸倍率を2~5倍としてそれぞれ一軸及び二軸延伸し、250 ℃~融点の温度範囲で熱固定するPEEKフィルムの製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの公報に開示される製造 方法は、何れも一軸延仲温度が高温であるため、 一軸目の延伸時に結晶化がおこるため、二軸目の 延伸に際してフィルムにピンホールが発生し易

よるフィルム破れ及びピンホールのない、厚さ精度の良好な、絶縁破壊電圧の高い、二軸延伸PEEKフィルムの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、加熱収縮率の低い二軸延伸PEEKフィルムの製造方法を提供することにある。

## [課題を解決するための手段]

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ついに本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、非晶性のPEEKフィルムを用いて二軸延伸PEEKフィルムを製造するイルムを制造中として50で~(フィルムを利力の延伸として50で~(フィルムのがラス転移温度~10)での温度であり、二軸目のがラスを移出度~170でのがラスを発出して、フィルムのがラスを移出を向して、フィルムのがラスを移出を向して、フィルムののでは強性ので、一軸目の延伸方向と1.5~3.5倍延伸し、延伸後210~330で方向に1.5~3.5倍延伸し、延伸後210~330で方向に1.5~3.5倍延伸し、延伸後210~330での温度範囲内及び180~210での温度を通過中PEE

Kフィルムの製造方法である。

本発明の二軸延伸PEEKフィルムの製造方法によれば、延伸によるフィルムの破れ及びピンホールのない、厚さ精度の良好な、絶縁破壊電圧の高い、且つ、加熱収縮率の低い二軸延伸PEEKフィルムが得られる。

その特徴とするところは、一軸目の延伸を50で ~ ガラス転移温度 - 10でという低温で、フィルム にネッキング現象をおこさせながら延伸することでも、50 年間では、15 4 m 以下の極薄フィルムとしたの場合では、21 0 年間であることができる。また、他の特徴に、210 年間であることができる。ができる。

本発明における絶縁破壊電圧は、後述する実施例に示す方法により測定した絶縁破壊電圧である。

に制限はなく、公知の方法で製造されたPEEK を用いることができる。

本発明における二軸延伸PEEKフィルムは、公知の溶融押出法等により非晶性フィルムを得、これを特定の条件下で、一方向にロール延伸して一軸延伸フィルムとし、次いでそれと直角方向にテンター延伸して二軸延伸フィルムとし、さらに特定の条件下で、熱固定することによって得られる。

得られる二軸延伸 P E E K フィルムの厚さには特に制限はないが、 1 ~50μ m の厚さを有する二軸延伸 P E E K フィルムの製造方法に適する。特に、15μ m 以下の薄いフィルムの製造方法に適する。

非晶性 P E E K フィルムは、ガラス転移温度 (以下、Tgという)が約144 で、ガラス転移開始 温度が約130 で、結晶化開始温度が約165 であ り、約400 でにおける溶験押出法で押し出された 溶験フィルムを、約100 での表面温度を有する冷 却ロールで急冷することによって得られる。非晶 本発明におけるPEEKは下記一般式[I]からなる繰り返し構成単位を有する高分子化合物である。

その中でも、特に、温度375 で、剪断速度10 sec.-'における溶融粘度が100 ~10,000Pa.・ Sec.であるPEEKが好ましく用いられる。例えば、英国ICI 社製の商品名VICTREX PEEK 380G が 挙げられる。

PEEKの溶融粘度を調節する目的で、他の樹脂、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート等をプレンドしてもよい。他樹脂のプレンド盤は、PEEKの特性を失わない範囲の量がよく、一般的にはPEEK100 重量部に対し5重量部以内が好ましい。その他安定剂、酸化防止剤、紫外線吸収剂等の如き添加剤を必要に応じ適宜添加してもよい。

本発明におけるPEEKは、その製造方法に特

性 P E E K フィルムの厚さは、目的とする二軸延伸 P E E K フィルムの厚さにより決められるが、通常は10~ 300μ m 程度のものが用いられる。

本発明に用いるロール延伸機の機種には特に制限はなく、一般に使用されるもので良い。 例えば、複数の予熱ロール、複数の延伸ロール及び冷却ロールよりなるロール延伸機を用いることができる。

本発明により、一軸延伸フィルムを得るには、 非晶性PEEKフィルムを50℃~(Tg-10)での 湿度範囲で1.5 ~3.5 倍ロール延伸することが必要である。

好ましい延伸倍率は1.7~3.0 倍である。延伸倍率が1.5 倍未満の場合には、充分に分子配向が起こらず、延伸効果が小さい上、厚さバラッキの原因にもなるので好ましくない。延伸倍率が3.5 倍を越えた場合には、延伸張力が過大とくない。延伸にフィルム破れが多発するので好ましくない。延伸温度が50℃未満の場合には、ほとんど非品額の分子運動が凍結され、延伸による分子形態の変

化は起きにくい。そのため、非晶鎖は無理に引き 延ばされ、フィルム中に微細な空隙が生じる原因 となる。一度発生した空隙は消滅しないので二輪 目の延伸時に、この空隙部に延伸応力が集中して ピンホールとなり、さらにフィルムの破れの原因 となる。また、フィルムが白化する原因となるの で好ましくない。

PEEKが有すする。 50℃以のは、 50℃以下。 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下,, 50℃以下,, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下, 50℃以下

結晶化による白化が起こり好ましくない。

一軸目の延伸をフィルムにネッキング現象を起こさせながらロール延伸することにより、自由巾一軸延伸に近い延伸が可能となり、延伸方向に均一に分子配向したフィルムを得ることができる。

本発明の二軸目の延伸は、一軸目の延伸方向と 直角をなす方向に、Tg~170 ℃の温度範囲で1.5 ~3.5 倍テンター(横延伸機)により延伸する。 範囲、好ましくは、80℃~Tg-10℃の温度範囲に 設定し、該ロール群上でフィルムを機械方向へ滑 らす等、ネッキング現象を起こさせながら延伸す る。

上記のように、延伸ロールの温度は予熱ロールの温度と同一としても良いし、あるいは、若干低い温度に設定しても良い。また、予熱ロールと延伸ロールの間隔は特に制限されないが、1~300 mm程度が一般的である。

延伸温度を50℃~Tg-10℃の温度範囲とすることにより、一軸目の延伸により結晶化を抑えることができる。

T8~10℃以上の温度では、予熱或いは延伸時に与えられた熱により結晶化が進み、二軸目の延伸の際に、非晶銀部分は配向するが、この結晶化した部分は不動点となり、結晶を核としてピンホールが発生し、さらには、延伸中にフィルムが破れる原因となる。ピンホールが発生した場合には、フィルムの絶縁破壊電圧が低下し、絶縁材料としては、実用に供し得ないフィルムとなる。また、

好ましい延伸倍率は1.7~3.0 倍である。延伸倍率が1.5 倍未満の場合には、充分に分子配向が起こらず、延伸の効果が小さいので好ましくない。
3.5 倍を越えた場合には、延伸時にフィルムの破れが多発し、またピンホールが発生するので好ましくない。

好ましい温度範囲は、T8~155 でである。二軸目の延伸はテンターで行なわれるため、ネッキング現象をおこさせながら延伸する方法は適用できない。そのため、T8以下の温度で延伸すると、延伸時にフィルムが破れ易いためT8以上の温度で延伸する必要がある。また、170 でより高い温度では、テンター中での予熱時に結晶化が進み、延伸時にピンホールが生じ、さらに、フィルムが破れ易くなるので、好ましくない。

一軸延伸されたフィルムの加熱方法、即ち、テンターによる二軸目の延伸の加熱方法は、特に制限されないが、特定温度に設定された熱風による加熱方法が一般的である。熱風加熱の場合には熱風温度とフィルムの厚み方向中央部の温度が等し

くなるまでフィルムを予熱する必要がある。予熱時間は、熱風温度、熱風流量、延伸温度、フィルムの厚さ及び伝熱係数等を考慮し、伝熱計算により適宜決めることができるが、通常は1~60秒程度である。

15μm 以下の良質の極薄フィルムは本発明の延伸方法、即ち、一軸目の延伸を50℃~(ガラスッキ 移温度~10)℃の温度範囲で、フィルムにネッキング現象を起こさせながら機械方向に1.5~3.5 倍ロール延伸する方法によってのみ得られる。15μの極薄フィルムの場合は特に、一及の上でを超えると、前間ではではアイルムの判離では、近伸ロールからのフィルムの判離では、近伸ロールからのフィルムの判離では、近伸ロールからのフィルムの判離では、なり難く、延伸倍率の以ラッキが生じるが得らなり難く、延伸倍率の良好なフィルムが得られない。

延伸倍率は1.5 ~3.5 倍の範囲が望ましい。更に好ましくは1.7 ~3.0 倍である。延伸倍率が1.5 倍未満ではフィルムの厚さバラツキを生じ

較的小さな結晶を生成させることができる。これ らの大きさが異なる結晶が、所謂最密充塡状にフィルム全域に分布するため、結晶化度の高い二軸 延伸PEEKフィルムが得られる。そのため従来 行われている方法に比べ加熱収縮率の低い二軸延 伸PEEKフィルムが得られる。

熱固定時間は温度により変わるが、通常1~60 秒である。また熱固定は、二軸目延伸方向に0.5 ~20%程度の制限収縮を起こさせる程度の張力下 で行うことが絶縁破壊電圧の向上及び熱収縮率の 低下のために重要なことである。

#### [実施例]

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1~6、比較例1~4

PEEK (ICI社製VICTREX PEEK 380G)を90 mmの単軸押出機を用いて、約400 ℃で溶融押出して、約100 ℃の冷却ロールで急冷して厚さ 100 μm の非晶性 PEEKフィルムを作製した。この非晶性 PEEKフィルムを、それぞれ複数個の予

る。また延伸倍率が3.5 倍を越えると延伸張力が 過大となりフィルムが破断することがある。

また、本発明の方法により得られた二輪延伸 P E E K フィルムはピンホール等の欠陥が全くない ため絶縁破壊電圧が350 v/μ m 以上であり、絶縁 材料に適している。

本発明の熱固定は二段で行なわれる。一段目の 熱固定は210~330 で(融点)の温度範囲で行な われ、二段目の熱固定は180~210 での温度範囲 で行なわれる。二段目の熱固定は結晶化速度が最 も速い180~210 でで行なわれる。この条件によ る熱固定により、最も加熱収縮率の低い二軸延伸 PEEKフィルムが得られる。

本発明の二段で行う熱固定方法によって、加熱 収縮率の低い二軸延伸PEEKフィルムが得られ る理由は明確ではないが、次のように推定する。

一段目の熱固定を210 ~330 での温度範囲で行うことにより、比較的大きな結晶を生成させ、次いで二段目の熱固定を一段目の熱固定温度より低い180 ~210 での温度範囲で行うことにより、比

然ロール及び延伸ロールと冷却ロール(いずれも300mm中)よりなるロール延伸機を用いて、第1表に示す温度及び延伸倍率でフィルムにネッキング現象を起こさせながら延伸した。ネッキング現象によるフィルム幅の減少率は、5~20%であった。

次いで、各ゾーン毎にそれぞれ複数の温度調節 機能を有する予熱、延伸、及び熱固定ゾーンより なるテンター延伸機により、第1表に示す温度及 び延伸倍率で横方向に延伸した。

更に、第1表に示す然固定条件で処理し、第2表に示す厚さの二軸延仲PEEKフィルムフィルムの上においてはいずれもフィルムの自化等が認められず、良良があれて、はいが得られた。比較例1では一軸目の延伸の際フィルムが得られた。比較例3では一軸目の延伸の際なった。二軸目の延伸の際に、二軸にかの自化が激しかった。二軸目の延伸の際に、二軸にからの自化が激した。 は 乗にフィルムの自化が激しく、延伸共にフィルムの自化が激しく、延伸共にフィルムの自化が激しく、

## 特開平4-101827 (6)

が大であった。原反(非晶性 P E E K フィルム) の平均厚さ及び厚さの変動率と、得られた二軸延 伸 P E E K フィルムの平均厚さ及び厚さの変動 率、及び絶縁破壊電圧を第1表に示す。

尚、絶縁破壊電圧 (v/μ m)の測定は、下記の方法で行った。

長さ20m のフィルムから長さ方向、幅方向にそれぞれランダムに100 個のサンプルを採取し、5×10cmの試験片を100 個作成した。

該試験片の両面に、面積20 cm² の水銀電極を接触し電圧を掛け該試験片が破壊する時の電圧を測定した。絶縁破壊を起こし破れた試験片の孔の直ぐ側近の場所 5 点の厚さの平均値で、試験片の破壊の電圧を除した两を絶縁破壊電圧とした。測定を100 回行い、その平均値を求めた。尚、100回の測定において、絶縁破壊電圧が300 ν/μπ 未満の測定値を欠陥数として第1表に示す。

また、フィルムの厚さの測定は、下記の方法で行った。

絶縁破壊電圧の測定と同様にサンブルを採取

し、試験片を100 個作成した。測定精度 1 μ m の 測厚器を用いて厚さを測定した。100 個の測定値 の平均値及び変動率を求めた。

実施例7~11、比較例5~7

実施例1と同一の条件で一軸及び二軸延伸し、 二軸延伸PEEKフィルムを作成した。それを第 2表に示す熱固定条件で処理した二軸延伸PEE Kフィルムの加熱収縮率を測定した。その結果を 第2表に示す。

加熱収縮率の測定は、下記の方法で行った。

絶縁破壊電圧の測定と同様にサンブルを採取し、5×5 cmの試験片を100 個作成した。この試験片を用いて、JIS C2318 に定める方法に準じて、第2表に示す条件で加熱処理し、加熱収縮率を測定した。100 個の測定値の平均値及び変動率を求めた。

第 1 表

	延伸		<b>条</b> 件		熱固定条件		苡	<i>5</i> Z	二軸延伸フィルム				
-	ロール延伸		テンター延伸		1 段 2 段 (20年)		n	<b>₹</b> .	Ħ	č	能释破块	電圧	
	温度/C	倍米	拠近╱℃	倍率	温度	/t	平均/μα	変動率/%	平均/μョ	変動率/%	平均/ (ν/μα)	欠陷数	
実施例 1	130	2.5	150	2.5	250	200	51.4	7.70	12.1	12.0	466	0	
実施例 2	80	2.0	158	2.6	250	200	32.3	9.85	8.2	11.2	492	0	
実施例3	120	2.2	150	3.0	250	200	32.4	10.83	7.4	11.2	430	0	
実施例4	122	2.0	144	2.7	250	200	22.1	15.07	6.0	16.7	467	0	
実施例 5	60	2.2	148	2.2	250	200	23.2	11.90	6.3	18.9	462	0	
実施例 6	125	2.0	150	2.8	250	200	19.0	15.79	4.2	18.0	387	0	
比較例 1	35	2.0		_	-	_	51.4	7.70	_	-	_	-	
比較例2	160	2.0	150	2.0	250	200	25.8	10.70	5.9	22.9	266	67	
比較例3	145	2.5	140	2.5	250	200	51.4	7.70	13.5	30.3	111	91	
比較例4	145	2.5	175	2.5	250	200	51.4	7.70	13.8	32.6	98	94	

## 特開平4-101827(ア)

		Ж	0	8	8	2	5	2	2	5	l
	#	TD/%	-	0.	0	1.	٥.	2.	ю.	4.	
9		W D / %	0.	9 .	8	. 2	. 2	. 2	.4	٠.	
4	1 3	Q X	-	0	۰۰	1	٥	2	ъ	4	
	1	61/国由	180	-	-	-	-	-	-	-	ļ
F		⊢							_	<u> </u>	
	音	塩度/で	230	<b>+</b>	-	-	-	-	-	-	
	88	4/圆轴	1.0	•	-	2 0	-	1.0	-	-	
():	"	協展/で	185	185	200	190	200	240	165	200	
■ ■		64/回台	2 0	-	ı	1 0	-	2 0		+	
	-	質度/で	240	280	2 4.0	220	280	240	240	180	
			実施例7	東筋倒8	東路倒9	東路包10	東路度口	比较例5	比較例6	比較 947	

(性) †は上値に回じことを表す。 N D:一覧目の延伸方向 T D:二覧目の延伸方向

### [発明の効果]

本発明によれば、延伸時の破れ及びピンホールがなく、且つ厚さ精度に優れた、絶縁破壊電圧の高い二軸延伸PEEKフィルムを製造することができる。その上加熱収縮率の低い二軸延伸PEEKフィルムを製造することができる。

本発明により製造される二軸延伸PEEKフィルムは電子、電気等の工業分野へ広く適用することができ、特に、極徳フィルムは薄葉の耐熱絶縁材料を要求しているコンデンサー用またはフレキシブルブリント回路(FPC)用基盤等の耐熱絶縁材料として極めて有用である。

### 特許出願人

三井東圧化学株式会社

代 理 人

若 林 忠